

Preliminary communication

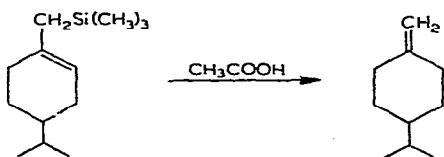
Scission Si-C dans la série des allylsilanes

RAYMOND CALAS et JACQUES DUNOGUÈS, avec la collaboration technique de F. PISCIOTTI

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 33 - Talence (France)

(Reçu le 21 décembre 1970)

La réactivité des liaisons Si-C en position allylique a été l'objet de nombreux travaux. C'est ainsi, par exemple, que Frainnet et Calas<sup>1</sup>, en 1955, avaient montré que le triméthylsilyl-7 paraméthène-1-(2) subissait une scission par l'acide acétique donnant l'acétate de triméthylsilyle et le paraméthène-1-(7):



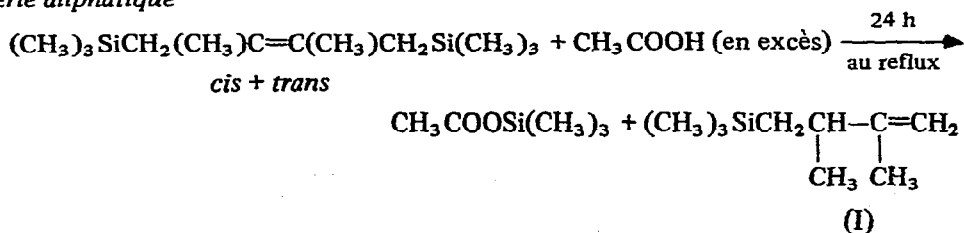
La réaction s'effectuait donc avec transposition allylique.

Au cours de travaux antérieurs nous avons synthétisé par une méthode simple et directe des composés disiliciés éthyléniques possédant deux atomes de silicium en position allylique<sup>2</sup>:

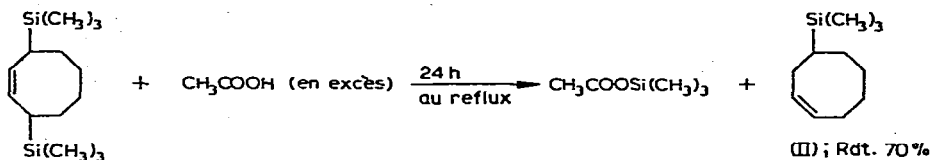


Nous avons étudié la scission de dérivés du type (A) par l'acide acétique et effectué les réactions suivantes:

(a) En série aliphatique



Le composé *trans* se scinde plus rapidement que le *cis*.

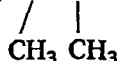
*(b) En série alicyclique*

On peut penser que l'attaque s'effectue par scission de la liaison C-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> s'accompagnant d'une transposition allylique: une réaction sans transposition amènerait la rupture des deux liaisons Si-C conduisant respectivement à la formation de diméthyl-2,3 butène-2 (III) et de cyclooctène (IV); en fait, nous n'observons pratiquement que la scission d'une seule liaison Si-C, (III) et (IV) ne se formant qu'en quantité extrêmement faible.

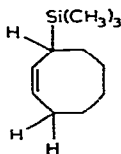
Or, après la transposition, le deuxième atome de silicium n'est plus en position allylique, mais en  $\gamma$  de la double liaison, ce qui explique sa stabilité: nous avons d'ailleurs vérifié qu'un chauffage prolongé de (I) ou (II) au reflux d'un excès d'acide acétique ne donnait pas de diméthyl-2,3 butène-2 ou de cyclooctène.

(I) et (II) ont été identifiés par microanalyse, IR, RMN et spectrométrie de masse.

Dans le premier cas, nous observons en RMN, l'existence de deux protons vinyliques, ce qui est en accord avec (I), alors qu'un dérivé monosilicié obtenu par scission sans transposition allylique, de formule (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>-C=C-CH<sub>3</sub> n'en posséderait pas.



Dans le cas (II), nous remarquons l'existence de 4 hydrogènes situés en  $\alpha$  de la double liaison qui confirme la transposition: un dérivé obtenu sans transposition allylique, de formule:



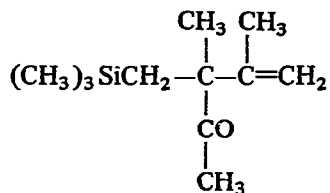
n'en posséderait que 3 dont l'un aurait un déplacement chimique plus faible que les deux autres puisque porté par un atome de carbone situé en  $\alpha$  du silicium.

La scission par l'acide acétique des dérivés de double silylation des diènes conjugués constitue donc une méthode simple de synthèse des composés siliciés  $\gamma$ -éthyléniques.

Quelques essais de scission par d'autres réactifs ont été effectués pour développer ce type de réaction en vue de la synthèse d'autres composés.

Nous avons notamment constaté que la rupture par les chlorures d'acides de la liaison Si-C dans l'allyltriméthylsilane, très difficile en l'absence de catalyseurs, est rapide en présence de ZnCl<sub>2</sub>, InCl<sub>3</sub> ou GaCl<sub>3</sub>. Avec le chlorure de propionyle (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COCl) par exemple, il se forme, avec des rendements supérieurs à 80% l'allyléthylcétone CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-CO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> qui s'isomérise plus ou moins selon les conditions opératoires en propényléthylcétone CH<sub>3</sub>-CH=CH-CO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> plus stable. Ce mode de préparation de

cétones éthyléniques, appliqué aux composés du type (A) permet la synthèse de cétones éthyléniques siliciées: ainsi, par action, dans les mêmes conditions, du chlorure d'acétyle sur le bis(triméthylsilyl)-1,4 diméthyl-2,3 butène-2 nous avons préparé, à l'état pur et avec de bons rendements, la cétone allylique siliciée:



Un tel composé, à notre connaissance, n'avait jamais été décrit.

D'autres réactions de scission allylique, en particulier avec les composés du type (A), devraient constituer une méthode pratique de synthèse de dérivés siliciés organofonctionnels difficiles à atteindre par d'autres voies.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. Frainnet et R. Calas, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 240 (1955) 203.
- 2 J. Dunoguès, R. Calas, J. Dedier et F. Pesciotti, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 51.

*J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) C21-C23